

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-17578

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和62年(1987)4月18日

C 07 C 57/05
// B 01 J 23/846670-4H
7059-4G

発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 アクリル酸の製造法

⑯ 特 願 昭54-8766

⑰ 公 開 昭55-102536

⑱ 出 願 昭54(1979)1月30日

⑲ 昭55(1980)8月5日

⑳ 発 明 者 門 脇 幸 重 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 三菱油化株式会社
中央研究所内

㉑ 発 明 者 猿 丸 浩 平 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 三菱油化株式会社
中央研究所内

㉒ 発 明 者 芝 野 毅 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社技術開発研究所
内

㉓ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉔ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外1名

審 査 官 山 賀 敏 雄

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 プロピレン、スチーム及び空気からなる混合ガスを第一段反応に付してプロピレンを主としてアクロレンに転化させ、第一段反応生成ガスを第二段反応に付してアクロレンを主としてアクリル酸に転化させることからなる二段気相接触酸化によつてアクリル酸を製造する方法において、この酸化を下記の条件の下で実施することを特徴とする、アクリル酸の製造法。

A 第一段反応で使用する触媒が下式で表わされる複合酸化物触媒であること。



ここで、a～xは各元素の原子比を表わし、a=12としたとき下記の値をとる。

b=4～7

c=0.05～5

d=0.05～5

e=0.05～2

f=0～1

g=0～1

f+g=0.01～1

h=0.02～2

i=0～1

j=6～48

x=酸素以外の元素の原子価を満足させる数

B (1)第一段反応で触媒層に供給するプロピレン、スチーム及び空気からなる混合ガスの組成が酸素対プロピレンモル比1.1～2.0:1、プロピレン濃度7～13%、スチーム濃度2～30%、であつて触媒層に導入する前の混合ガスの温度が260℃以下であり、かつ(2)この第一段触媒層上での反応条件が反応温度260～370℃、接触時間1～8秒、であること。

15 C 第二段反応での触媒層に供給するガスが第一段反応生成ガスと第二段反応生成ガスから分離された廃ガスに空気又は酸素ガスが添加されたガスとの混合ガスであつて、(1)その酸素含量が第一段反応に付された混合ガス中の酸素量とここで添加された酸素量との合計量(X)と第一段反応に付された混合ガス中のプロピレン量(Y)とのモル比(X:Y)が1.6～2.8:1となる量であり、かつ(2)この第二段触媒層に導入される前の混合ガスの温度が280℃以下であること(ただし、上記廃ガスは、第二段反応生成ガスを冷却して、アクリル酸の大部分を凝縮させて除去したあとの廃ガスの一部である)。

発明の詳細な説明

(I) 発明の背景

技術分野

アクリル酸の製造方法としてプロピレンを空気を用い二段階に気相接触酸化する方法は公知であり、現在既に工業化されている。この方法の第一段では、プロピレンを空気とスチーム又は窒素等の不活性ガスと混合して供給して、プロピレンを主としてアクロレン及び副生量のアクリル酸に転化させ、この出口ガスは生成物を分離することなく第二段の反応器に供給して第二段で主としてアクロレンをアクリル酸に転化する。生成したアクリル酸は一般には冷却されて水溶液としてガス流から回収され、引続く精製工程で抽出または蒸留等の操作を経て単離される。或は、第二段出口ガス流は予冷されたのち適当な溶剤でアクリル酸を吸収して分離する方法も提案されている。

これら一連の工程に於いては、その酸化触媒の性能が経済性を大きく支配するので、各段の触媒については数多くの提案がなされている。現在ではこれら触媒の性能は、目的とするアクロレン或いはアクリル酸の収率の面では、経済的に実施するのに一応充分に高い値が得られていると考えられる。例えば第一段触媒の例では、特公昭47-17711号、同47-27490号、同47-41329号、同47-42241号、同47-42813号、同48-1645号、同48-4763号、同48-4764号、同48-4765号等公報に、又第二段の触媒の例としては特公昭44-12129号、同48-19296号、同49-169号、同49-11371号、同52-10432号、同52-31326号、特開昭46-2011号、同47-8360号、同49-43922号、同49-61117号、同49-124016号、同49-133317号、同50-25520号、同50-93918号、同52-23589号、同52-29483号、同52-29484号、等公報でいずれも収率は90%程度或いはそれ以上の高収率で目的物を与えるとしている。然しながら、これらの触媒を用いて工業的にアクリル酸の製造を実施する場合には、目的物収率以外の他の工業的要件の実現で種々の困難を伴う。

そのような問題点の一つには、充分に高い生産性即ち空時収量で目的物が得られる必要があるところ、その為に原料中のプロピレン濃度を高めると爆発限界の制約もあつて、目的物を得るに充分な酸素量が供給し得ず、プロピレン又はアクロレンの反応率の低下となつて単流収率が低下すること、或は触媒層入口部でホットスポットが生じ易

くて温度の暴走の危険があると共に過度の発熱で触媒の劣化を起すことなどがある。(なお、ホットスポット発生の防止策として簡便には、発熱の大きな部分の触媒を他の不活性な物質で希釈する方法が例えば特公昭34-9859号公報に示されるように一般的方法として公知であつたが、アクリル酸製造を目的とするものでは例えば特開昭51-127013号公報に開示されている)

一方、プロピレン及びアクロレンは空気と混合して爆発性ガスとなるから、これらの形成を避け且つ反応に必要な酸素量を導入するのに、窒素、スチーム等の不活性ガス、特にスチーム、の添加が一般的方法として行われている。然し、スチーム量が多いと得られるアクリル酸水溶液の濃度が低下するからアクリル酸の分離コストが増大するか或は回収ロスが増加する等の不利を生ずる。これを解決する方法として、反応生成ガスから冷却又は溶媒吸収等によつてアクリル酸及び水を回収分離した残ガス(主として窒素、炭酸ガス、一酸化炭素等とその他未反応プロピレン、アクロレン、酸素等を含む)をリサイクルしてスチームと置き代えることにより得られる水溶液のアクリル酸濃度を高めることが当然考えられ、例えば特公昭53-30688号、特開昭51-36415号、同52-108917号、同53-15314号等公報に開示されている。しかし、廃ガス組成は反応条件により異なつて変動するものである為、これを加えることによつて爆発範囲を避ける手法は運転操作が複雑となり、危険を伴う欠点を有する。

空時収量を高める手段として、空間速度を大として接触時間を小さくして反応させる方法が考えられる。しかし、その場合は、反応温度が必然的に高くなるが、これが為に反応の選択性は低下する方向になるほか、触媒寿命は短縮されることとなる。更に以下に述べるアクロレンの自動酸化による反応器空間部に於ける暴走的燃焼反応の点でも高温側での運転は不利となる。

空時収量を高める他の手段として、反応圧力を高めて単位時間の処理量を増加させる方法がある。これは、ある圧力範囲までは有効な方法である。しかし、圧力が高くなると、ガスの分子拡散速度が低下する為ガス流本体と触媒表面間の拡散抵抗が増大することとなり、結果として目的物収率を低めてしまうことになるので、その採用には

制限がある。

プロピレンの二段階接触酸化によるアクリル酸の工業的製造に伴う困難な問題の第二は、第一段反応の出口気相部に於いてはアクロレンの自動酸化によると考えられる暴走的燃焼反応が起る危険があり、これを如何にして回避又は抑制するか、ということである。本発明者らの実験では、この燃焼はアクロレンが酸素と共存するとき生起するが、ガス温度が高温ほど、アクロレン分圧が高いほど、また空間容積が大で滞留時間が長いほど、反応速度は大となつて急激な燃焼となる。

従つて、空時収量を高めて安全な条件で生産するには、それなりの対応技術を要するのであるが、これらの問題を解決する手段として例えば次の方法が公知である。すなわち、特開昭51-36415号公報は、プロピレンの二段酸化法に於いて第二段出口ガス流を冷却し、生成したアクリル酸を水溶液として分離回収し、残るガス流を第一段及び第二段へ分割してリサイクルする方法を開示しているが、第一段出口でのアクロレン燃焼対策として「空気及び廃ガスを第一段階の後方で触媒帯域から出た直後の反応ガス混合物に150～320℃の混合温度までの迅速な冷却下に添加混合する」ことが提案されている。この方法はアクロレンの燃焼対策の一つとして有効な方法を示唆するものであるが、第一、第二の各段へ廃ガス及び空気を特定範囲に制御した流量で供給する必要がある為、爆発範囲を避けてプラントのスタートアップ或はシャットダウンを行うなどの非定常操作の際は極めて複雑な操作を要し、危険を伴う不利がある。特に廃ガスは前述の如く各段の反応率により残存酸素量が異なるので、常時出口酸素濃度を検知して空気供給量、リサイクルガス量或は反応温度等を制御する必要がある、運転操作は煩雑となる。また、特定された温度範囲150～320℃は燃焼の抑制不能の範囲を含み、目的に対し不充分であると解される。特開昭53-15314号公報に記載された方法も有効であろうが、第一段反応での爆発範囲の形成を廃ガスのリサイクルによつて回避している点で特開昭51-36415号公報記載の方法と変わらない。

このように、前記したそれぞれの提案はそれなりに問題点改善の方法を示しているが、本発明者らの信ずるところによれば工業的見地からは未だ

満足し得る技術とは云えない。

(II) 発明の概要

本発明は二段気相接触酸化法に認められる上記の問題点に解決を与えることを目的とし、第一段反応での特定の触媒の使用および特定の反応条件ないし運転条件の選択実施、並びに第二段反応での特定の態様での酸素の供給及び特定の反応条件ないし運転条件に選択実施によつてこの目的を達成しようとするものである。

従つて、本発明によるアクリル酸の製造法は、プロピレン、スチーム及び空気からなる混合ガスを第一段反応に付してプロピレンを主としてアクロレンに転化させ、第一段反応生成ガスを第二段反応に付してアクロレンを主としてアクリル酸に転化させることからなる二段気相接触酸化によつてアクリル酸を製造する方法において、この酸化を下記の条件の下で実施すること、を特徴とするものである。

A 第一段反応で使用する触媒が下式で表わされる複合酸化物触媒であること。



ここで、a～xは各元素の原子比を表わし、a=12としたとき下記の値をとる。

b=4～7

c=0.05～5

d=0.05～5

e=0.05～2

f=0～1

g=0～1

f+g=0.01～1

h=0.02～2

i=0～1

j=6～48

x=酸素以外の元素の原子価を満足させる数

B (1)第一段反応で触媒層に供給するプロピレン、スチーム及び空気からなる混合ガスの組成が酸素対プロピレンモル比1.1～2.0:1、プロピレン濃度7～13%、スチーム濃度2～30%、であつて触媒層に導入する前の混合ガスの温度が260℃以下であり、かつ(2)この第一段触媒上での反応条件が反応温度260～370℃、接触時間1～8秒であること。

C 第二段反応での触媒層に供給するガスが、第一段反応生成ガスと、第二段反応生成ガスから

分離された廃ガスに空気又は酸素ガスが添加されたガスとの混合ガスであつて、(1)その酸素含量が第一段反応に付された混合ガス中の酸素量とここで添加された酸素量との合計量(X)と第一段反応に付された混合ガス中のプロピレン量(Y)とのモル比(X:Y)が、1.6~2.8:1となる量であり、かつ(2)この第二段触媒層に導入される前の混合ガスの温度が280℃以下の条件下にあること(ただし、上記廃ガスは第二段反応生成ガスを冷却して、アクリル酸の大部分を凝縮させて除去したあとの廃ガスの一部である)。

本発明は、プロピレンを接触酸化してアクリル酸を製造するプロセスに関して工業的に安全かつ経済的な方法を確立すべく酸化工程に関連する基礎的事項、即ち改良された酸化触媒の特性の解明、爆発限界の精測、アクロレンの自動酸化速度の測定等を行なつた結果、見出された幾つかの新事実に基づき置くものであつて、反応原料、ユーティリティや効率的であると共に運転条件及び操作の安全性が高い工業的に有利な方法を提供するものである。

(Ⅲ) 発明の具体的説明

上記のように、本発明方法はプロピレンの二段階気相接触酸化によるアクリル酸の製造に関する。そして、本発明方法は、第一段反応で使用する触媒の組成および各段での反応条件ないし運転条件が特定されているのであるが、これらの本発明に個有の要件以外については、前記したような先行技術その他で開示されあるいは公用されている条件を本発明の趣旨に反しない範囲で利用すればよい。

1 第一段反応

本発明は、第一段に使用される触媒及び反応条件に一つの特徴を有する。第一段の反応では、目的物の生産性即ち空時収量を高める為に、原料ガス組成としてプロピレン濃度を高く、反応に必要とする最少の酸素量、爆発範囲の回避に必要とする最少限の希釈ガス量を用いて、この原料ガスを一回通過で高い収率で目的物に転化させ、一定安定な長寿命の触媒組成物を使用する。具体的にはプロピレン、スチーム、及び空気からなる混合ガス中の濃度2~30%、好ましくは5~25℃、酸素対プロピレンモル比

1.1~2.0:1、好ましくは1.2~1.8:1、プロピレン濃度7~13%、好ましくは8~12%の範囲を使用する。

爆発範囲外の組成とする為に用いる希釈ガスは、一般には窒素、炭酸ガス、スチーム等が用い得るが、本発明では運転操作が安全に実施出来、爆発限界及び熱伝導率の面で最も効果的であり、且つ触媒の反応性を安定に保つことの出来るスチームを必要最少量用いる。然しこの原料ガスは、組成により異なるけれども約300℃以上の高温では空間に滞留するとプロピレンが分解して燃焼する危険があるので(後記参考例参照)、予熱は260℃以下、好ましくは130~250℃、で反応器へ導入する必要がある。この為、触媒の必要とする反応温度までの原料ガスの予熱を更に要するときは、反応管入口部へα-アルミナ、アラシダム、カーボランダム等の不活性物質粒を充填した予熱層を設ける方法が推奨される。

このような原料ガスを用いて高転化率でアクロレン及びアクリル酸を得るには、触媒の選択性が高くなければならない。何故ならば、触媒の選択率が高くなければ酸素の不足をきたし、反応温度を上げる等の方法では転化率が上げられず、また酸素不足は触媒を還元することになって寿命を短縮することも起り得るからである。また、プロピレン濃度7~13%、酸素対プロピレンモル比1.1~2.0と云つたプロピレン高濃度で酸素量が比較的少ない条件で長期に亘り高い性能を保持するには、特別な触媒が必要である。本発明に特定される触媒組成物はこれらの要件を満足するものであつて、これにより本発明のプロセスが始めて工業的に可能となつたということが出来る。

本発明の第一段反応で使用する触媒は、前記一般式で表わされる。この触媒は、組成が前記の通りであれば、その製造法は特に限定されない(触媒の製造法は後記実施例にその一例が開示してあり、また前記した各種公知例の記載を参照すれば当業者ならば適当な製造法を容易に知ることができる)。また、前記表示元素の外に、この種触媒に慣用されるアルミナ、カーボランダム等の担体物質ないし希釈剤の使用を排除するものではない。さらにまた、特に固定床

触媒を使用する場合に、局部発熱を抑える等の目的で反応ガスの流れ方向に触媒活性の分布を持たせるべく組成の異なる触媒を複数種用いることも可能である（その場合は、複数種の触媒はその全部が前記の組成のものである必要はない）。触媒の形状はこの種の触媒に可能な任意のものでよいが、先ず粒子内拡散抵抗を小さくする為には細孔容積は機械的強度が保ち得る範囲で大きいことが好ましく、また外表面積／体積比が大となる形状たとえば小径で長軸の円柱、平板状円柱、くら型、リング状等が一般に好適である。

第一段の反応は接触時間1～8秒で行い、プロピレン反応率90%以上となる温度の設定が好ましい。接触時間がこれより短いと反応熱の除去が困難となる他、反応率を90%以上とするため温度は必然的に高くなるから、反応器出口でのアクロレンの自動酸化の防止が本発明の手段を適用しても困難となる。反応温度は370℃以下、好ましくは350℃以下が本発明を適用して効果的である。しかし、温度が260℃を下廻るときは、プロピレン反応率が下つて目的に合わない。好ましい反応温度は270～350℃である。また、接触時間が8秒を上廻るときは、空時収量の点で経済的でない。2～6秒の接触時間が好ましい。

プロピレンの反応率は第一段での目的物アクロレン及びアクリル酸の合計の収率が最大となる値をとるべきで、本触媒では95%以上となるのが普通である。プロピレン反応率90%以下での運転は、第二段へ導入されるプロピレン濃度が増えることによりプロピオン酸の副生量を増加し、品質上の問題を生ずることがあるので好ましくない。

2 第二段反応

第一段の触媒層出口に於いて、第二段出口ガス流から冷却によりアクリル酸（およびその他の凝縮性成分たとえば水）等を回収除去した廃ガスの一部と空気又は酸素ガスとの混合ガスが添加され、速やかに混合されて、流体温度を280℃以下、好ましくは200～270℃に冷却すると同時にアクロレン分圧を下げる。これによりアクロレンの自動酸化に起因する燃焼を実質的に無視し得る程度に抑制が可能となる。上記温

度への冷却は、熱交換器による方法との並用も可能である。

本発明者らの実験では、この自動酸化の速度は空間形状等により若干の差異があるが、アクロレン分圧に対して1～2次の範囲の依存性を持ち、見掛けの活性化エネルギーは35～60Kcal／モルの範囲にあつて著しく大きいことが判明した。なお、第一段の酸化反応の速度はプロピレン分圧に略一次で、活性化エネルギーは8～15Kcal／モルであるので、自動酸化を抑えて空時収量を大とするにはプロピレン分圧を上げて反応温度を下げる方向が効果的であることが判る。

第一段出口に加えて酸素量は第二段の反応に必要なとする量であつて、第一段入口に供給した量との合計で第一段入口に供給したプロピレンに対し、1.6～2.8倍、好ましくは1.7～2.6倍、となるように空気又は酸素ガスを供給する。添加される空気或は酸素ガスは廃ガスと混合して添加されるので、第一段出口ガスとの混合も爆発組成の形成はなく安全に行なえる。第一段出口ガスは例えば空気をそのまま混合する場合は、混合過程で局部的にアクロレンの爆発範囲組成となるので安全上好ましくない。リサイクルする廃ガスは主には窒素、炭酸ガス、一酸化炭素、未凝縮の水、アセトアルデヒド等であるが、未反応のプロピレンやアクロレンが運転条件によつて相当量含有される。この未反応アクロレンは第二段でアクリル酸に転化されるので、リサイクルのないプロセスに比しアクリル酸収率を高くすることが可能となる。この為、凝縮したアクリル酸水溶液中に含有されるアクロレンを減圧にして或は空気又は窒素ガス等をキャリアーとしてストリップングする等の適当な方法で回収し、前記の廃ガスに混じてリサイクルすることは有益である。リサイクルガス量は、第二段出口ガスの20～70%の範囲が効果的でありまた実用的である。

第二段に用いる触媒は特に限定されず、220℃～340℃程度の温度で接触時間0.5～6秒程度でアクロレン反応率90%以上となり、アクリル酸選択率の高い安定な触媒であれば使用可能である。たとえばモリブデンおよび（または）バナジウム基触媒、特に多元素触媒、具体的に

11

は、たとえば、モリブデン、バナジウム、アンチモン、ニッケル、ニオブ及び銅等からなる複合酸化物がある。

第二段反応器出口ガスからのアクリル酸の回収は、冷却によりアクリル酸を水その他の凝縮性の物質と共に凝縮させて行なうのがふつうである。冷却は、適当な冷却器ないし熱交換器を一段または多段に配置してなる冷却装置を使用して行なうことができる。この際、アクリル酸の重合を防止する方法として、凝縮した生成液に重合防止剤を添加し、この液と露点近くまで予め冷却された生成ガスとを向流接触させて、冷却と同時に重合防止剤を混合して、凝縮性物質を分離する方法もある。冷却は、ガス温度が50～5℃になるような程度に行なうのがふつうである。この温度では、アクリル酸の外に他の凝縮性物質たとえば水、副生した酢酸等も凝縮するが、未反応のアクロレンも一部溶解して凝縮物中に含まれる。

凝縮性物質を分離したのち冷水と接触させて未凝縮のアクリル酸を吸収して回収することは有益である。しかし、多量の水を用いると次工程で水を分離するのに不経済であるから、使用する水の量は必要最小限とするのが好ましい。

3 各段反応器その他

第一段および第二段の反応圧力は、特に高める必要はなく、ゲージ圧0～3 kg/cm²、好ましくは0～2 kg/cm²、での反応が高収率で目的物を得るのに適する。

用いる反応器は多管式の熱交換器型が常用されているが、本発明には反応管内径15～40m/m、好ましくは15～30m/mのものをを用い、熱媒体は反応ガスと並流とするのが、局部発熱を抑え反応温度を平滑化するのに有効である。

12

又、空時収量を大きくとる為に、発熱の大きな入口部から中央部にかけて、単位容積当りの触媒活性を予め減じて充填することは有効であり、活性の異なる触媒を複数用いる方法の他、簡便にはα-アルミナ、アランダム、ムライト、カーボランダム等の不活性粒子で触媒を希釈して充填する方法が効果的である。

4 実験例

本発明に於て用語の定義は、次記によるものとする。

$$\text{接 触 時 間 (秒)} = \frac{\text{充填触媒の見掛け容積}(\ell)}{\text{反応温度、反応圧力下の原料ガス容積流速}(\ell/h)} \times 3600$$

$$\text{プロピレン転化率(\%)} = \frac{\text{供給プロピレンモル数} - \text{未反応プロピレンモル数}}{\text{供給プロピレンモル数}} \times 100$$

$$i \text{ 成分の収率(\%)} = \frac{i \text{ 成分の生成モル数} \times i \text{ 成分分子の炭素数}}{\text{供給プロピレンモル数} \times 3} \times 100$$

$$i \text{ 成分の選択率(\%)} = \frac{i \text{ 成分の収率}}{\text{プロピレン転化率}} \times 100$$

(原料ガスの加熱温度の限界)

参考例 1～4

内径150m/m、長さ350m/mのステンレスチール製円筒状容器の上下端にガスの流出入用ノズルを付し、中央部へ測温用サーモカプルを設置し、容器全体を電熱ヒータにて加熱出来る如くした。この容器に原料ガスとしてプロピレン10%、空気73%、スチーム17%からなる混合ガスを圧力1.5kg/cm²ゲージ、滞留時間4秒にて流通させた。容器が空の場合及び不活性物質粒子を充填した場合のプロピレンの反応結果を第1表に示す。

第 1 表

	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
充 填 物	な し	な し	α-アルミナ球 (5φ%)	ムライト球 (5φ%)
容 器 温 度(℃)	350	260	350	350
プロピレン反応率(%)	5.5	トレース	トレース	トレース
CO ₂ の 生 成	生 成	トレース	トレース	トレース

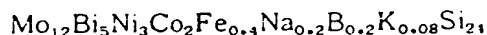
	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
容器内ガス温度	徐々に上昇	変化なし	変化なし	変化なし

〔第一段触媒の調製とプロピレン高濃度反応〕

5

実施例 1

パラモリブデン酸アンモン941gを純水4ℓに加加熱して溶解する。次に硝酸第二鉄71.8g、硝酸コバルト258g及び硝酸ニッケル387gを純水600mlに加温して溶解する。これら溶液を十分に
10 攪拌しながら徐々に混合する。この混合液に、ホウ砂8.5g、硝酸ソーダ3.8g及び硝酸カリウム3.6gを純水400mlに加温して溶解した液を加え、十分に攪拌する。そこへ、硝酸ビスマス1077gを硝酸120ml及び純水980mlの硝酸水溶液に溶解した液
15 を加えて、攪拌する。そこへ、さらにシリカ640gを加えて、攪拌混合する。このスラリーを加熱濃縮して、乾燥固化させる。得られた固形物を空気雰囲気
20 で300℃で加熱して分解させる。これを粉砕し、直径5m/m×高さ3m/mに打錠成型する。このペレットを空気雰囲気
25 で500℃で4時間焼成して、触媒とする。付込原料量から計算される触媒の組成は、金属成分につき次の原子比を有する酸化物である。



25

この触媒250mlの希釈剤（ムライトボート）と1：1と混合し、内径20m/m×長さ2200m/mで熱媒体用のジャケットを付置した反応管に充填し、熱媒体として熔融塩を用いて310℃に加熱して、プロピレンの酸化反応を実施した。

30

反応ガスはプロピレン10%、空気73%、スチーム17%であり、反応管入口圧力1.0kg/cmゲージ、接触時間4.2秒でこの反応ガスを上記触媒床に流通させた。

結果は第2表の通りであり、30日間に触媒性能
35 は向上の傾向にあつた。

第 2 表

	プロピレン転化率 (%)	AL収率 (%)	AA収率 (%)	(AL+AA) 選択率 (%)
第1日	97.8	77.3	14.1	93.5
第30日	97.6	79.9	12.7	94.9

AL=アクロレン、AA=アクリル酸

実施例 2～4

実施例1と同様に第3表に示す組成の触媒を調製した。但しMnはホウ酸マンガンを原料とした。反応温度以外は同じ反応条件にて反応を行った結果を第4表に示す。

第 3 表

	触媒組成(原子比)
実施例 2	$\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_5\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{B}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{K}_{0.08}\text{Si}_{2.1}$
" 3	$\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_5\text{Ni}_3\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{B}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{K}_{0.03}\text{Si}_{1.8}$
" 4	$\text{Mo}_{1.2}\text{Bi}_{6.5}\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Na}_{0.1}\text{B}_{0.2}\text{K}_{0.08}\text{Si}_{1.8}$

第 4 表

	反応温度 (°C)	プロピレン転化率 (%)	AL収率 (%)	AA収率 (%)	(AL+AA) 選択率 (%)
実施例 2	305	97.5	78.5	13.5	94.4
実施例 3	300	98.2	75.8	14.6	92.1
実施例 4	310	98.3	77.9	14.2	93.7

40

〔第一段反応に於けるプロピレン濃度変化〕

実施例 5～6 及び比較例 1

実施例4の触媒を用いて反応原料ガスの組成を変え、各組成の反応で触媒性能の経時変化をテスト

15

16

トした。

反応条件を第5表に反応結果を第6表に示す。

反応管：内径20m/m×長さ2200m/m熱媒体ジ

ヤケット付

触媒充填量：250ml（ムライトボール（4 m/m 5

径）等量で希釈して充填）

反応圧力：1.0kg/cm²ゲージ

接触時間：4.2秒

第 5 表

	原料ガス組成 (%)			反応温度 (°C)
	プロピレン	スチーム	空気	
実施例 5	8	25	67	310
" 6	12	10	78	310
比較例 1	14	0	86	335

第 6 表

	経過 日数	プロピ レン転 化率 (%)	AL収 率 (%)	AA収 率 (%)	(AL+AA) 選択率 (%)
実施 例 5	1 30	98.6 97.9	77.9 81.5	13.8 11.6	93.0 95.1
実施 例 6	1 30	97.0 97.1	74.4 79.3	14.6 12.8	91.8 94.9
比較 例 1	1 —	92.1 —	64.7 —	16.3 —	88.0 —

実施例5及び6で高収率が得られ、性能の経時変化も認められない。一方比較例1は初期性能ですでに劣っていることが判る。

〔アクロレン自動酸化の抑制〕

実施例7、比較例2～4

第一段反応器出口に於けるアクロレン自動酸化量を温度を変えて次の如く測定した。

第一段酸化生成ガス流に本発明で特定される量の空気及びリサイクルする廃ガスに代えてその主成分である窒素ガスを混合して添加し、第一段反応器の出口ガス流をメイクアップした、該ガスを熱媒体により加熱された内容積既知のステンレススチール製容器に流通させ、流入ガス及び流出ガ

スの組成分析から自動酸化量を測定した。

流入ガス組成	アクロレン	4.68%
	アクリル酸	0.75 "
	プロピレン	0.12 "
	酸素	4.98 "
	スチーム	20.07 "
	窒素その他	69.40 "

反応容器内圧力 2.0kg/cm²ゲージ

反応条件及び結果を第7表に示す。

第 7 表

*プロピレン基準のア
クロレン収率低下率

	容器 容積 (ml)	滞留 時間 (秒)	温度 (°C)	自動酸化量※ (%)
実施例 1	1100	6.5	280	トレース
比較例 2	"	"	300	1.0
" 3	"	"	320	4.4
" 4	300	1.8	320	1.2

〔廃ガスリサイクルの反応〕

実施例 8

内径20m/m×長さ3mのステンレススチール製反応管4本からなり、シエル側に熱媒体としてナイターを循環する方式の多管式反応器2器を直結し、第一段反応器の反応管出口直後に廃ガスと空気の混合ガスを供給する為のノズルを設けた。

第二段出口ガスは熱交換器で冷却され、気液分離器で主としてアクリル酸水溶液と廃ガスとに分離され、圧力調整弁を経た後、廃ガスの一部はオイルレスコンプレッサーを介して補給用の空気と混合され、前記ノズルにリサイクルされる配管とした。

第一段反応器下部（反応ガス入口側）へ磁製ラシヒリングを層高20cmに充填し、その上に実施例4と同様にして調製した次記組成の触媒を各反応管当り700mlを、入口側200mlはラシヒリング100mlで希釈して充填し、反応管上部空間はラシヒリングを充填した。

Mo_{1.2}Bi₃Ni_{3.0}Co_{2.0}Fe_{0.4}Na_{0.2}B_{0.2}K_{0.08}Si₂

第二段反応器へ次記組成のアクロレン酸化触媒を各反応管当り500mlを、入口部は触媒150mlを75mlのラシヒリングで希釈して第一段同様に充填し

17

た。



(但し酸素につき表示省略)

第一段反応器は310℃、第二段は280℃に加熱し、原料ガスとしてプロピレン10%、スチーム15%、空気75%の混合ガスを毎時2240ℓ（0℃、1気圧基準）の流速で予め200℃に加熱して第一段反応器へ供給し、反応系の圧力は1.0kg/cmゲージに保った。第二段出口ガスを約40℃に冷却して気液分離した後の廃ガスを毎時650ℓコンプレッサーで昇圧し、空気650ℓと混じて第一段出口のノズルへリサイクルした。第一段生成ガスとの混

18

合ガス流は約250℃に保持され、第二段反応器へ供給された。

反応結果は第8表の通りであつて、60日間の経時的劣化は全くなく、原料供給部及び第一段出口部の温度は安定で異常はなかつた。

第 8 表

経過日数	プロピレン 転化率(%)	AL転化率 (%)	AA収率 (%)
1日	98.4	99.2	83.5
60日	97.9	99.0	85.5

